



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 100 10 484 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 30 B 11/00  
H 01 L 21/18  
B 81 C 1/00  
G 02 B 1/02

21 Aktenzeichen: 100 10 484.3  
22 Anmeldetag: 3. 3. 2000  
43 Offenlegungstag: 13. 9. 2001

DE 100 10 484 A 1

71 Anmelder:  
Schott Glas, 55122 Mainz, DE  
7A Vertreter:  
Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

72 Erfinder:  
Wehrhan, Gunther, Dr., 07749 Jena, DE; Elzner,  
Peter, 65391 Lorch, DE; Mörsen, Ewald, Dr., 55130  
Mainz, DE; Schatter, Richard, 65719 Hofheim, DE;  
Axmann, Hans-Jörg, 07745 Jena, DE; Reichardt,  
Thorsten, 07646 Stadtroda, DE

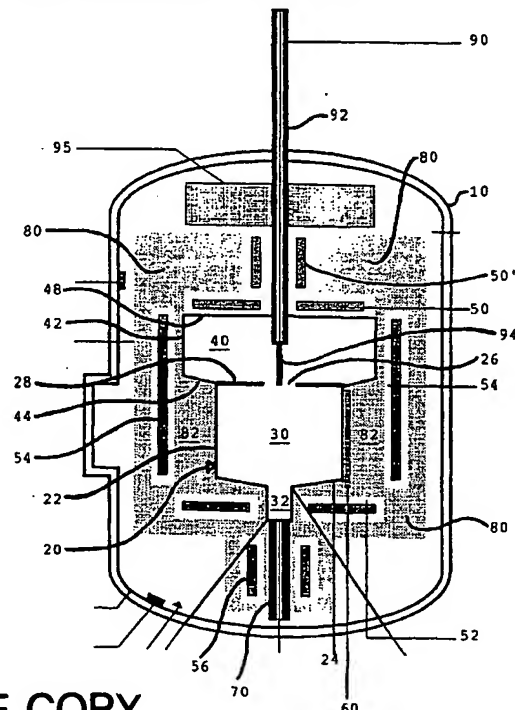
56 Entgegenhaltungen:  
DE 33 23 896 C2  
DE 199 12 484 A1  
US 53 72 088 A  
US 40 86 424

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

84 Verfahren und Vorrichtung zur Züchtung von großvolumigen orientierten Einkristallen

57 Es wird ein Verfahren zur Züchtung von großvolumigen Einkristallen mit einheitlicher Orientierung aus einer Schmelze aus Kristallrohmaterial in einer Vorrichtung beschrieben, die ein verschließbares Gehäuse (10) mit darin angeordneten Seitenwänden (22), einem Boden (24), eine dem Boden (24) gegenüberliegende obere Öffnung (26) sowie gegebenenfalls eine Abdeckung (28) aufweisendes Schmelzgefäß (20), sowie mindestens ein Heizelement (50, 50') umfasst, bei dem ein im Schmelzgefäß (20) vorliegendes Kristallrohmaterial mittels Heizelementen (50, 50') so lange auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erwärmt wird bis sich eine Oberfläche aufweisende Schmelze bildet. Danach wird durch Absenken der Temperatur auf mindestens den Kristallisationspunkt am Boden des Schmelzgefäßes ein Einkristall gebildet, der mit der Schmelze eine Phasengrenzfläche fest/flüssig ausgebildet, an welcher der Einkristall in eine Richtung senkrecht zur Phasengrenzfläche zur Schmelzoberfläche hinwächst. Dabei wird bei der Kristallzüchtung eine ebene Phasengrenzfläche erzeugt, die einen Krümmungsradius von mindestens einem Meter aufweist, indem man zwischen dem Boden (24) des Schmelzgefäßes (20) und dessen oberer Öffnung (26) einen senkrecht verlaufenden axialen Temperaturgradienten anlegt und einen durch die Seitenwände (22) verlaufenden Wärmezu- und/oder Wärmeabfluss vermeidet.



DE 100 10 484 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Züchtung von großvolumigen Einkristallen einheitlicher Orientierung aus einer Schmelze, eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens sowie die Verwendung derart hergestellter Kristalle.

Einkristalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie über ihr gesamtes Volumen hinweg eine einheitliche Orientierung aufweisen. Dies bedeutet, dass sie eine hohe optische Homogenität im gesamten Kristallvolumen zeigen. Aus diesem Grunde eignen sie sich hervorragend zur Verwendung in der optischen Industrie oder auch als Ausgangsmaterial für optische Komponenten in der DUV-Fotolithographie wie für Stepper oder Excimerlaser.

Das Züchten von Einkristallen aus der Schmelze ist an sich bekannt. In Lehrbüchern zur Kristallzucht wie beispielsweise dem 1088 Seiten umfassenden Werk von K.-Th. Wilke und J. Böhm, "Kristallzüchtung" werden die unterschiedlichsten Verfahren zum Züchten von Kristallen beschrieben, wovon im folgenden die häufigsten Techniken kurz erwähnt werden. Prinzipiell können Kristalle aus der Gasphase, der Schmelze, aus Lösungen oder sogar aus einer festen Phase durch Rekristallisation oder Festkörperdiffusion gezüchtet werden. Diese sind jedoch meist nur für den Labormaßstab gedacht und nicht für die großtechnische industrielle Fertigung geeignet. Die wichtigsten großtechnischen Verfahren zur Herstellung von Kristallen sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Beim Czochralski-Verfahren wird ein leicht gekühlter Kristallkeim mittels eines Fingers in einen Tiegel mit geschmolzenem Kristallrohmaterial eingetaucht und langsam herausgezogen. Dabei wächst beim Herausziehen ein größerer Kristall an.

Beim vertikalen Bridgman-Verfahren wird in einem beweglichen Schmelztiegel Calciumfluorid als Kristallrohmaterial mittels einem Heizmantel aufgeschmolzen, wobei dann der Tiegel in einem durch die Heizung aufgebauten axialen Temperaturgradienten aus dem Heizmantel heraus langsam nach unten abgesenkt wird, wobei sich die Schmelze abkühlt und ein zugesetzter Kristallkeim langsam wächst. In einer Variante hierzu, dem sogenannten Bridgman-Stockbarger-Verfahren wird der bewegbare Tiegel in einem axialen Gradienten zwischen zwei übereinander angeordneten Heizmänteln, zwischen denen eine scharfe Temperaturstufe ausgebildet ist, unter Bildung eines Kristalles langsam abgesenkt.

Beim sogenannten Vertical Gradient Freeze-Verfahren (VGF-Verfahren) werden um den Schmelztiegel herum mehrere übereinander liegende konzentrische Heizkreise mantelförmig angeordnet. Jeder dieser Heizkreise läßt sich getrennt ansteuern. Durch ein langsames Herunterfahren der Heizleistung jedes einzelnen um die Tiegelwand angeordneten Heizkreises läßt sich die Temperatur langsam unter den Kristallisationspunkt herabfahren, wodurch ein radialer Temperaturgradient entsteht, entlang dessen das Kristallwachstum stattfindet.

Bei der sogenannten Gradient-Solidification-Method (GSM) wird um einen feststehenden Schmelztiegel ein dessen ringförmig umgebender Heizkreis langsam herunter und wieder hoch gefahren.

Bei der Herstellung von orientierten Einkristallen, insbesondere solchen Einkristallen, die sich anisotrop verhalten, ist die Anwendung klassischer Methoden zur Kristallzucht nicht möglich, wie sie beispielsweise zur Herstellung von Halbleitern, wie Silizium oder Calciumarsenid großtechnisch angewandt werden. Derartige Halbleiterkristalle verhalten sich nämlich isotrop, d. h. sie zeigen in alle Kristall-

richtungen die gleichen physikalischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu zeigen orientierte anisotrope Einkristalle üblicherweise in verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedliche optische als auch mechanische Eigenschaften.

Deshalb ist es wünschenswert, derartige Kristalle mit einer für den jeweiligen Gebrauchszweck geeigneten Kristallorientierung auszubilden. Dies wirft jedoch bei der Herstellung von großen Einkristallen besondere Probleme auf, da diese bei ihrer Zucht spontan die Orientierung, d. h. die Lage der Kristallachse ändern, was zu optisch inhomogenen Kristallen führt, bei denen die Lichtbrechung nicht in allen Bereichen gleich ist.

Bislang war es zwar möglich Kristalle herzustellen, welche eine dieser Eigenschaften aufweisen, jedoch war es bislang nicht möglich, großvolumige Kristalle zu züchten, die keine Verwerfungen aufweisen, die optisch hoch homogen sind und die schließlich bei Belichtung mit einer starken Strahlungsquelle nicht verfärben.

Bei den bisherig bekannten Vorgehensweisen, beispielsweise bei der Herstellung von großen Calciumfluorid-Einkristallen, wurde versucht den Kristall in Richtung der {111}-Achse zu züchten, jedoch war dabei die Ausbeute sehr gering, d. h. nur ca. 6-8% der Züchtungsvorgänge führte zur befriedigenden Größe. Da es sich bei derartigen Kristallzüchtungsverfahren um einen Prozess mit ca. 6-wöchiger Laufzeit handelt, und die Anzahl derartiger Züchtungsanlagen aus Kostengründen beschränkt ist, entstand lediglich eine geringe Ausbeute. Zudem war es mit den bisherigen Verfahren nicht möglich, großvolumige Kristalle, d. h. runde Kristalle mit einem Durchmesser von > 200 mm und einer Höhe von > 100 mm herzustellen, da es bei solchen Dimensionen regelmäßig zu Verwerfungen, d. h. zu einer Umorientierung der Kristallachsen kam. Darüber hinaus ist es bislang nicht gelungen, derartig große Kristalle in zufriedenstellender Weise auch optisch hoch homogen zu gestalten, d. h. dass die Lichtbrechung in allen Bereich gleich ist. Ein weiteres Problem für derartige Kristalle ist die Strahlungsfestigkeit, d. h. dass diese sich bei Belichtung mit einer starken Strahlungsquelle wie beispielsweise einem Laser nicht verfärben, was beispielsweise bei der großtechnischen Herstellung von Wafern zu einer Verringerung der Ausbeute führt.

Es ist bereits versucht worden, große Einkristalle dadurch herzustellen, dass diese in Form von Platten gezüchtet werden. So beschreibt beispielsweise die EP-A-0 338 411 eine Vorrichtung und ein Verfahren zum kontrollierten Wachstum von großen Einkristallen in Plattenform aus einer Schmelze, bei der ein Schmelztiegel mit einem rechteckigen Querschnitt derart ausgestaltet ist, dass dieser verhältnismäßig breite und zwei verhältnismäßig schmale Seitenwände aufweist und wobei unmittelbar eng an die breiten Seiten Heizeinrichtungen angeordnet sind. Dabei wird nach dem Aufschmelzen der Tiegel mittels eines Aufzugs langsam aus dem Heizmantel abgesenkt, wodurch sich dessen Inhalt abkühlt und auskristallisiert. Mit diesem Verfahren ist es zwar möglich große Einkristalle herzustellen, es ist jedoch nicht möglich solche Einkristalle zu erhalten, die entlang einer gewünschten Kristallachse orientiert sind, so dass beispielsweise die gewünschte optisch anisotrope Achse senkrecht zur größten Querschnittsfläche des Kristalls steht. Erst wenn dies erreicht ist, sind die Ausbeuten befriedigend.

Die Erfindung hat daher zum Ziel, derartige großvolumige Kristalle mit einer beliebigen Einstellung entlang ihrer {h, k, l}-Achsen vorzugsweise in der {111} oder {112}-Orientierung bereitzustellen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäss mit dem in den Ansprüchen definierten Verfahren und der zugehörigen Vorrichtung erreicht.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, dass sich großvolumige Kristalle dadurch herstellen lassen, dass man diese mit einem axial zur Wachstumsrichtung verlaufenden Temperaturgradienten bzw. einem axial verlaufenden Wärmefluss abkühlen lässt und dabei einen hierzu senkrecht verlaufenden radialen seitlichen Wärmefluss vermeidet. Dabei wird eine möglichst ebene Grenzfläche zwischen fester kristalliner und geschmolzener flüssiger Phase ausgebildet. Im Gegensatz dazu wird bei den Züchtungsverfahren gemäß dem Stand der Technik überwiegend ein seitlicher radialer Wärmefluss erzeugt, entweder als alleinige Wärmezufuhr bzw. Wärmeabfuhr oder zusammen mit oberhalb und unterhalb eines Schmelztiegels angeordneter Heizelemente.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Züchten von großvolumigen Einkristallen umfasst ein verschließbares Gehäuse, ein darin angeordnetes Schmelzgefäß sowie ein Heizelement mit einer Heizleistung, die ausreicht um das im Schmelzgefäß vorliegende Kristallrohmaterial aufzuschmelzen und/oder bereits geschmolzene Kristallrohmasse im geschmolzenen Zustand zu halten.

Das Schmelzgefäß ist vorzugsweise rundförmig. In besonderen Fällen kann es jedoch auch zweckmäßig sein, dass das Schmelzgefäß einen ovalen oder viereckigen Querschnitt aufweist. Das Schmelzgefäß umfasst einen inneren Aufnahme- bzw. Schmelzraum der gebildet wird aus dem Schmelzgefäßboden, seitlichen Wänden und einer dem Boden gegenüberliegenden oberen Öffnung.

In einer besonderen Ausführungsform ist die dem Boden gegenüberliegende obere Öffnung mittels einer Abdeckung verschlossen. Dabei ist die Abdeckung vorzugsweise derart ausgestaltet, dass sie nicht gasdicht auf den Seitenwänden aufliegt, sondern beim Aufschmelzen entstehende abdampfende Verunreinigungen aus dem Schmelz- bzw. Kristallraum austreten lässt. Um den Schmelztiegel herum ist seitlich mindestens ein vorzugsweise mehrere Elemente angeordnet, die einen radialen seitlichen Wärmefluss verhindern. Vorzugsweise sind die seitlichen Elemente Wärmeisolatoren, insbesondere solche aus wärmedämmendem Material. In einer besonderen Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung eine seitlich vom Schmelztiegel beabstandete Stützheizung auf, welche einen seitlichen Wärmefluss verhindern soll. Zweckmäßigerweise ist diese Stützheizung in einem Abstand vom Schmelzgefäß angeordnet, der ausreicht damit deren erzeugte Wärme keinen direkten Einfluss auf die Vorgänge in der Schmelze ausüben kann. Die Stützheizung dient lediglich dazu eventuelle, zwischen dem Schmelztiegel sowie den ihn umgebenden, wärmeflussverhindernden Elementen und der Umgebung auftretenden Temperaturgradienten auszugleichen. Er ist daher üblicherweise von den Wänden des Schmelztiegels durch eine dazwischen liegende Schicht aus Wärmeisolationselementen beabstandet. Vorzugsweise ist die Stützheizung als Mantelheizung ausgebildet.

Der Boden des Schmelzgefäßes kann beliebig ausgestaltet sein. Üblicherweise ist er jedoch konusförmig abgesenkt. Er bildet dabei eine Pyramide oder vorzugsweise einen Kegel aus, wobei stumpfförmige Pyramiden oder Kegel besonders bevorzugt sind.

Der Tiegelboden weist vorzugsweise eine nach unten ausstretende Tasche auf, die der Aufnahme eines Impf- oder Keimkristalles mit vorgegebener Orientierung dient. Die Keimtasche ist vorzugsweise in der Mitte des Bodens, d. h. an der Kegel- oder Pyramidenspitze angeordnet. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Keimtasche insbesondere an ihrem unteren Ende ein Kühlelement auf. Dieses Kühlelement ist vorzugsweise ein mit Wasser gefülltes Kühlelement, welches den in der Keimtasche vorliegenden Impfkristall davor schützt, beim Schmelzen des Kristallroh-

materials vorzeitig an- oder aufgeschmolzen zu werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Schmelztiegel einen oberhalb des Schmelzraumes angeordneten erweiterten Pufferraum auf, der als Trichter zum Einfüllen des Kristallrohmaterials dient. Insbesondere dient er jedoch dazu, die von einer Deckelheizung abgegebene Wärmemenge zu equilibrieren, damit ein auf die Kristallmasse gleichmäßig einwirkender Wärmefluss erzeugt wird und eventuell an der Heizung entstehende lokale Temperaturunterschiede ausgeglichen werden. Vorzugsweise ist der eigentliche Schmelzraum mit einer wärmeisolierenden Abdeckung versehen, die den Isolationsraum und den eigentlichen Schmelzraum trennt. Sie dient ebenso der Temperaturgleichung und besteht aus einem nur leicht wärmedämmendem bzw. isolierendem Material.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist nun mindestens ein oberhalb des Schmelzgefäßes angeordnetes Heizelement auf. Aufgrund des das Schmelzgefäß umgebenden, einen seitlichen Wärmefluss verhindernden Isolationselementes, entsteht durch Aufheizen dieses oberhalb des Schmelzgefäßes angeordneten Heizelementes, ein im Schmelzgefäß ausschließlich axial verlaufender Wärmefluss. Ein seitlicher Wärmefluss wird durch die Isolations-elemente verhindert. Dieses obere Heizelement ist zweckmäßigerweise eine Deckelheizung.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, zusätzlich zur Deckelheizung am Schmelzgefäßboden eine Bodenheizung anzubringen. Dabei lässt sich zwischen Deckelheizung und Bodenheizung ein noch besserer axialer Wärmegradient aufbauen, der besonders fein justierbar ist.

Zweckmäßigerweise wird dabei die Bodenheizung derart unterhalb des Schmelzgefäßbodens angeordnet, dass diese die Keimtasche nicht mit einschließt oder zumindest gegenüber dieser isolierend beabstandet ist, um ein vorzeitiges ungewolltes Aufschmelzen des Kristallkeimes/Impfkristalles zu vermeiden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind sämtliche Heizelemente in eine das Schmelzgefäß umgebende Umhüllung aus Isolationsmaterial mit eingeschlossen, um auf diese Weise einen ungewollten und unkontrollierten Wärmefluss zu vermeiden.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen an der Außenwand des Schmelzgefäßes möglichst ohne Abstand eng verlaufend ein oder mehrere Temperaturmess-elemente anzuordnen. Vorzugsweise ist/sind das oder die Messelemente als Schiebeelement ausgebildet, welche von außen bei Betrieb der Vorrichtung längs der Seitenwand verschiebbar angebracht sind um so den vom Gefäßboden zum Gefäßdeckel axial verlaufenden Temperaturgradienten zu messen. Bevorzugte Messelemente sind Thermoelemente, Thermister und insbesondere Pyrometer.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Einrichtung auf, mit der die Grenze zwischen fester kristalliner und geschmolzener flüssiger Phase bestimmt werden kann. Als zweckmäßig hat sich hierfür ein Phasentaster erwiesen, der einen in einem hohlen Führungsrohr verlaufenden Taststab umfasst, welcher in das Schmelzgefäß reicht und wobei der Stab im Führungsrohr langsam nach unten abgesenkt werden kann, wobei die feste kristalline Phase ertastet wird. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht der Phasentaster aus einem Ultraschallgerät, welches von oben in die Schmelze eintaucht und die an der Phasengrenzfläche reflektierten Schallwellen misst und auf diese Weise das Kristallwachstum bestimmt.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform weist die Vorrichtung einen oberhalb der Öffnung des Schmelztiegels angeordneten Kondensator auf, der eventu-

ell austretende Materialdämpfe abscheidet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Gehäuse der erfindungsgemässen Vorrichtung einen verschließ- und öffnbaren Deckel, über den das Schmelzgefäß mit Kristallrohmaterial beschickt werden und der fertige Kristall entnommen werden kann. Vorzugsweise weist das Gehäuse der Vorrichtung mindestens eine Öffnung zum Be- oder Entlüften des gesamten Innenraums auf. Über diese Öffnung kann das Innere der Vorrichtung unter Vakuum gesetzt und/oder ggf. mit einem Schutzgas gefüllt werden.

Die innerhalb des Gehäuses angeordneten Elemente der erfindungsgemässen Vorrichtung bestehen vorzugsweise aus Grafit. Dabei wird das Schmelzgefäß aus einem gut wärmeleitenden gepressten Grafit gebildet. Das Isolationsmaterial besteht vorzugsweise aus einem lose gepackten Grafit, insbesondere aus Grafitwolle oder Grafitmatten. Auch die Heizelemente sind zweckmäßigerweise aus Grafit gebildet,

Dies wird mittels seitlicher insbesondere um die Wände des Schmelzgefäßes angeordneter Elemente erreicht. Derartige Elemente sind vorzugsweise eine Stützheizung und/oder ein Isolationsmaterial. Besonders bevorzugt ist es entlang der 5 Seitenwände beabstandete Heizelemente anzuordnen, die ausschließlich der Temperaturstützung dienen. Dabei ist der zwischen Schmelzgefäß und beabstandeter Heizung, die vorzugsweise als Mantelheizung ausgebildet ist, entstehende Zwischenraum mit Isolationsmaterial gefüllt, welches 10 einerseits einen seitlichen Wärmeabfluss und damit die Ausbildung eines radialen Temperaturgradienten verhindert und welches andererseits verhindert, dass die Stützheizung lokale Überhitzungen im Schmelzgefäß erzeugt. Die Stützheizung dient im wesentlichen dazu, eventuellen durch den Isolationsmantel durchtretenden Wärmeverlusten entgegenzuwirken. 15

Prinzipiell ist es möglich den im erfindungsgemässen

ERROR: ioerror  
OFFENDING COMMAND: image

STACK:

-dictionary-  
-savelevel-



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 10 484 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 30 B 11/00**  
H 01 L 21/18  
B 81 C 1/00  
G 02 B 1/02

②① Aktenzeichen: 100 10 484.3  
②② Anmeldetag: 3. 3. 2000  
②③ Offenlegungstag: 13. 9. 2001

DE 100 10 484 A 1

⑦① Anmelder:  
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦④ Vertreter:  
Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

⑦② Erfinder:  
Wehrhan, Gunther, Dr., 07749 Jena, DE; Elzner,  
Peter, 65391 Lorch, DE; Mörsen, Ewald, Dr., 55130  
Mainz, DE; Schatter, Richard, 65719 Hofheim, DE;  
Axmann, Hans-Jörg, 07745 Jena, DE; Reichardt,  
Thorsten, 07646 Stadtroda, DE

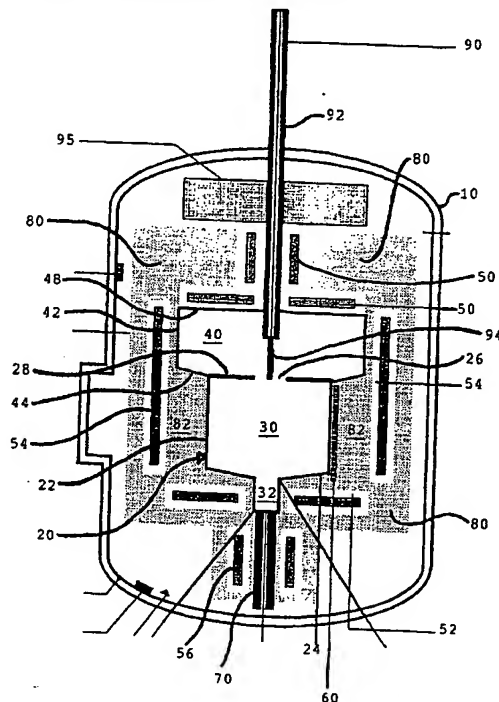
⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE 33 23 896 C2  
DE 199 12 484 A1  
US 53 72 088 A  
US 40 86 424

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Züchtung von großvolumigen orientierten Einkristallen

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Züchtung von großvolumigen Einkristallen mit einheitlicher Orientierung aus einer Schmelze aus Kristallrohmaterial in einer Vorrichtung beschrieben, die ein verschleißbares Gehäuse (10) mit darin angeordneten Seitenwänden (22), einem Boden (24), eine dem Boden (24) gegenüberliegende obere Öffnung (26) sowie gegebenenfalls eine Abdeckung (28) aufweisendes Schmelzgefäß (20), sowie mindestens ein Heizelement (50, 50') umfasst, bei dem ein im Schmelzgefäß (20) vorliegendes Kristallrohmaterial mittels Heizelementen (50, 50') so lange auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erwärmt wird bis sich eine Oberfläche aufweisende Schmelze bildet. Danach wird durch Absenken der Temperatur auf mindestens den Kristallisationspunkt am Boden des Schmelzgefäßes ein Einkristall gebildet, der mit der Schmelze eine Phasengrenzfläche fest/flüssig ausgebildet, an welcher der Einkristall in eine Richtung senkrecht zur Phasengrenzfläche zur Schmelzoberfläche hinwächst. Dabei wird bei der Kristallzüchtung eine ebene Phasengrenzfläche erzeugt, die einen Krümmungsradius von mindestens einem Meter aufweist, indem man zwischen dem Boden (24) des Schmelzgefäßes (20) und dessen oberer Öffnung (26) einen senkrecht verlaufenden axialen Temperaturgradienten anlegt und einen durch die Seitenwände (22) verlaufenden Wärmezu- und/oder Wärmeabfluss vermeidet.



DE 100 10 484 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Züchtung von großvolumigen Einkristallen einheitlicher Orientierung aus einer Schmelze, eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens sowie die Verwendung derart hergestellter Kristalle.

Einkristalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie über ihr gesamtes Volumen hinweg eine einheitliche Orientierung aufweisen. Dies bedeutet, dass sie eine hohe optische Homogenität im gesamten Kristallvolumen zeigen. Aus diesem Grunde eignen sie sich hervorragend zur Verwendung in der optischen Industrie oder auch als Ausgangsmaterial für optische Komponenten in der DUV-Fotolithographie wie für Stepper oder Excimerlaser.

Das Züchten von Einkristallen aus der Schmelze ist an sich bekannt. In Lehrbüchern zur Kristallzucht wie beispielsweise dem 1088 Seiten umfassenden Werk von K.-Th. Wilke und J. Böhm, "Kristallzüchtung" werden die unterschiedlichsten Verfahren zum Züchten von Kristallen beschrieben, wovon im folgenden die häufigsten Techniken kurz erwähnt werden. Prinzipiell können Kristalle aus der Gasphase, der Schmelze, aus Lösungen oder sogar aus einer festen Phase durch Rekristallisation oder Festkörperdiffusion gezüchtet werden. Diese sind jedoch meist nur für den Labormaßstab gedacht und nicht für die großtechnisch industrielle Fertigung geeignet. Die wichtigsten großtechnischen Verfahren zur Herstellung von Kristallen sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Beim Czochralski-Verfahren wird ein leicht gekühlter Kristallkeim mittels eines Fingers in einen Tiegel mit geschmolzenem Kristallrohmaterial eingetaucht und langsam herausgezogen. Dabei wächst beim Herausziehen ein größerer Kristall an.

Beim vertikalen Bridgman-Verfahren wird in einem beweglichen Schmelztiegel Calciumfluorid als Kristallrohmaterial mittels einem Heizmantel aufgeschmolzen, wobei dann der Tiegel in einem durch die Heizung aufgebautem axialen Temperaturgradienten aus dem Heizmantel heraus langsam nach unten abgesenkt wird, wobei sich die Schmelze abkühlt und ein zugesetzter Kristallkeim langsam wächst. In einer Variante hierzu, dem sogenannten Bridgman-Stockbager-Verfahren wird der bewegbare Tiegel in einem axialen Gradienten zwischen zwei übereinander angeordneten Heizmänteln, zwischen denen eine scharfe Temperaturstufe ausgebildet ist, unter Bildung eines Kristalles langsam abgesenkt.

Beim sogenannten Vertical Gradient Freeze-Verfahren (VGF-Verfahren) werden um den Schmelztiegel herum mehrere übereinander liegende konzentrische Heizkreise mantelförmig angeordnet. Jeder dieser Heizkreise läßt sich getrennt ansteuern. Durch ein langsames Herunterfahren der Heizleistung jedes einzelnen um die Tiegelfwand angeordneten Heizkreises läßt sich die Temperatur langsam unter den Kristallisationspunkt herabfahren, wodurch ein radialer Temperaturgradient entsteht, entlang dessen das Kristallwachstum stattfindet.

Bei der sogenannten Gradient-Solidification-Method (GSM) wird um einen feststehenden Schmelztiegel ein dessen ringförmig umgebender Heizkreis langsam herunter und wieder hoch gefahren.

Bei der Herstellung von orientierten Einkristallen, insbesondere solchen Einkristallen, die sich anisotrop verhalten, ist die Anwendung klassischer Methoden zur Kristallzucht nicht möglich, wie sie beispielsweise zur Herstellung von Halbleitern, wie Silizium oder Calciumarsenid großtechnisch angewandt werden. Derartige Halbleiterkristalle verhalten sich nämlich isotrop, d. h. sie zeigen in alle Kristall-

richtungen die gleichen physikalischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu zeigen orientierte anisotrope Einkristalle üblicherweise in verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedliche optische als auch mechanische Eigenschaften. Deshalb ist es wünschenswert, derartige Kristalle mit einer für den jeweiligen Gebrauchszweck geeigneten Kristallorientierung auszubilden. Dies wirft jedoch bei der Herstellung von großen Einkristallen besondere Probleme auf, da diese bei ihrer Zucht spontan die Orientierung, d. h. die Lage der Kristallachse ändern, was zu optisch inhomogenen Kristallen führt, bei denen die Lichtbrechung nicht in allen Bereichen gleich ist.

Bislang war es zwar möglich Kristalle herzustellen, welche eine dieser Eigenschaften aufweisen, jedoch war es bislang nicht möglich, großvolumige Kristalle zu züchten, die keine Verwerfungen aufweisen, die optisch hoch homogen sind und die schließlich bei Belichtung mit einer starken Strahlungsquelle nicht verfärben.

Bei den bisherig bekannten Vorgehensweisen, beispielsweise bei der Herstellung von großen Calciumfluorid-Einkristallen, wurde versucht den Kristall in Richtung der {111}-Achse zu züchten, jedoch war dabei die Ausbeute sehr gering, d. h. nur ca. 6-8% der Züchtungsvorgänge führte zur befriedigenden Größe. Da es sich bei derartigen Kristallzüchtungsverfahren um einen Prozess mit ca. 6-wöchiger Laufzeit handelt, und die Anzahl derartiger Züchtungsanlagen aus Kostengründen beschränkt ist, entstand lediglich eine geringe Ausbeute. Zudem war es mit den bisherigen Verfahren nicht möglich, großvolumige Kristalle, d. h. runde Kristalle mit einem Durchmesser von > 200 mm und einer Höhe von > 100 mm herzustellen, da es bei solchen Dimensionen regelmäßig zu Verwerfungen, d. h. zu einer Umorientierung der Kristallachsen kam. Darüber hinaus ist es bislang nicht gelungen, derartig große Kristalle in zufriedenstellender Weise auch optisch hoch homogen zu gestalten, d. h. dass die Lichtbrechung in allen Bereich gleich ist. Ein weiteres Problem für derartige Kristalle ist die Strahlungsfestigkeit, d. h. dass diese sich bei Belichtung mit einer starken Strahlungsquelle wie beispielsweise einem Laser nicht verfärben, was beispielsweise bei der großtechnischen Herstellung von Wafers zu einer Verringerung der Ausbeute führt.

Es ist bereits versucht worden, große Einkristalle dadurch herzustellen, dass diese in Form von Platten gezüchtet werden. So beschreibt beispielsweise die EP-A-0 338 411 eine Vorrichtung und ein Verfahren zum kontrollierten Wachstum von großen Einkristallen in Plattenform aus einer Schmelze, bei der ein Schmelztiegel mit einem rechteckigen Querschnitt derart ausgestaltet ist, dass dieser verhältnismäßig breite und zwei verhältnismäßig schmale Seitenwände aufweist und wobei unmittelbar eng an die breiten Seiten Heizeinrichtungen angeordnet sind. Dabei wird nach dem Aufschmelzen der Tiegel mittels eines Aufzugs langsam aus dem Heizmantel abgesenkt, wodurch sich dessen Inhalt abkühlt und auskristallisiert. Mit diesem Verfahren ist es zwar möglich große Einkristalle herzustellen, es ist jedoch nicht möglich solche Einkristalle zu erhalten, die entlang einer gewünschten Kristallachse orientiert sind, so dass beispielsweise die gewünschte optisch anisotrope Achse senkrecht zur größten Querschnittsfläche des Kristalls steht. Erst wenn dies erreicht ist, sind die Ausbeuten befriedigend.

Die Erfindung hat daher zum Ziel, derartige großvolumige Kristalle mit einer beliebigen Einstellung entlang ihrer {h, k, l}-Achsen vorzugsweise in der {111} oder {112}-Orientierung bereitzustellen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäss mit dem in den Ansprüchen definierten Verfahren und der zugehörigen Vorrichtung erreicht.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, dass sich großvolumige Kristalle dadurch herstellen lassen, dass man diese mit einem axial zur Wachstumsrichtung verlaufenden Temperaturgradienten bzw. einem axial verlaufenden Wärmefluss abkühlen läßt und dabei einen hierzu senkrecht verlaufenden radialen seitlichen Wärmefluss vermeidet. Dabei wird eine möglichst ebene Grenzfläche zwischen fester kristalliner und geschmolzener flüssiger Phase ausgebildet. Im Gegensatz dazu wird bei den Züchtungsverfahren gemäß dem Stand der Technik überwiegend ein seitlicher radialer Wärmefluss erzeugt, entweder als alleinige Wärmezu- bzw. Wärmeabfuhr oder zusammen mit oberhalb und unterhalb eines Schmelztiegels angeordneter Heizelemente.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Züchten von großvolumigen Einkristallen umfasst ein verschließbares Gehäuse, ein darin angeordnetes Schmelzgefäß sowie ein Heizelement mit einer Heizleistung, die ausreicht um das im Schmelzgefäß vorliegende Kristallrohmaterial aufzuschmelzen und/oder bereits geschmolzene Kristallrohmasse im geschmolzenen Zustand zu halten.

Das Schmelzgefäß ist vorzugsweise rundförmig. In besonderen Fällen kann es jedoch auch zweckmäßig sein, dass das Schmelzgefäß einen ovalen oder viereckigen Querschnitt aufweist. Das Schmelzgefäß umfasst einen inneren Aufnahmeraum, bzw. Schmelzraum der gebildet wird aus dem Schmelzgefäßboden, seitlichen Wänden und einer dem Boden gegenüberliegenden oberen Öffnung.

In einer besonderen Ausführungsform ist die dem Boden gegenüberliegende obere Öffnung mittels einer Abdeckung verschlossen. Dabei ist die Abdeckung vorzugsweise derart ausgestaltet, dass sie nicht gasdicht auf den Seitenwänden aufliegt, sondern beim Aufschmelzen entstehende abdampfende Verunreinigungen aus dem Schmelz- bzw. Kristallraum austreten läßt. Um den Schmelztiegel herum ist seitlich mindestens ein vorzugsweise mehrere Elemente angeordnet, die einen radialen seitlichen Wärmefluss verhindern. Vorzugsweise sind die seitlichen Elemente Wärmeisolatoren, insbesondere solche aus wärmedämmendem Material. In einer besonderen Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung eine seitlich vom Schmelztiegel beabstandete Stützheizung auf, welche einen seitlichen Wärmefluss verhindern soll. Zweckmäßigerweise ist diese Stützheizung in einem Abstand vom Schmelzgefäß angeordnet, der ausreicht damit deren erzeugte Wärme keinen direkten Einfluss auf die Vorgänge in der Schmelze ausüben kann. Die Stützheizung dient lediglich dazu eventuelle, zwischen dem Schmelztiegel sowie den ihn umgebenden, wärmeflussverhindernden Elementen und der Umgebung auftretenden Temperaturgradienten auszugleichen. Er ist daher üblicherweise von den Wänden des Schmelztiegels durch eine dazwischen liegende Schicht aus Wärmeisolationselementen beabstandet. Vorzugsweise ist die Stützheizung als Mantelheizung ausgebildet.

Der Boden des Schmelzgefäßes kann beliebig ausgestaltet sein. Üblicherweise ist er jedoch konusförmig abgesenkt. Er bildet dabei eine Pyramide oder vorzugsweise einen Kegel aus, wobei stumpfförmige Pyramiden oder Kegel besonders bevorzugt sind.

Der Tiegelboden weist vorzugsweise eine nach unten austretende Tasche auf, die der Aufnahme eines Impf- oder Keimkristalles mit vorgegebener Orientierung dient. Die Keimtasche ist vorzugsweise in der Mitte des Bodens, d. h. an der Kegel- oder Pyramiden Spitze angeordnet. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Keimtasche insbesondere an ihrem unteren Ende ein Kühlelement auf. Dieses Kühlelement ist vorzugsweise ein mit Wasser gefülltes Kühlelement, welches den in der Keimtasche vorliegenden Impfkristall davor schützt, beim Schmelzen des Kristallroh-

materials vorzeitig an- oder aufgeschmolzen zu werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Schmelztiegel einen oberhalb des Schmelzraumes angeordneten erweiterten Pufferraum auf, der als Trichter zum Einfüllen des Kristallrohmaterials dient. Insbesondere dient er jedoch dazu, die von einer Deckelheizung abgegebene Wärmemenge zu equilibrieren, damit ein auf die Kristallmasse gleichmäßig einwirkender Wärmefluss erzeugt wird und eventuell an der Heizung entstehende lokale Temperaturunterschiede ausgeglichen werden. Vorzugsweise ist der eigentliche Schmelzraum mit einer wärmeisolierenden Abdeckung versehen, die den Isolationsraum und den eigentlichen Schmelzraum trennt. Sie dient ebenso der Temperaturgleichung und besteht aus einem nur leicht wärmedämmendem bzw. isolierendem Material.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist nun mindestens ein oberhalb des Schmelzgefäßes angeordnetes Heizelement auf. Aufgrund des das Schmelzgefäß umgebenden, einen seitlichen Wärmefluss verhindernden Isolationselementes, entsteht durch Aufheizen dieses oberhalb des Schmelzgefäßes angeordneten Heizelementes, ein im Schmelzgefäß ausschließlich axial verlaufender Wärmefluss. Ein seitlicher Wärmefluss wird durch die Isolations-elemente verhindert. Dieses obere Heizelement ist zweckmäßigerweise eine Deckelheizung.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, zusätzlich zur Deckelheizung am Schmelzgefäßboden eine Bodenheizung anzubringen. Dabei läßt sich zwischen Deckelheizung und Bodenheizung ein noch besserer axialer Wärmegradient aufbauen, der besonders fein justierbar ist.

Zweckmäßigerweise wird dabei die Bodenheizung derart unterhalb des Schmelzgefäßbodens angeordnet, dass diese die Keimtasche nicht mit einschließt oder zumindest gegenüber dieser isolierend beabstandet ist, um ein vorzeitiges ungewolltes Aufschmelzen des Kristallkeimes/Impfkristalles zu vermeiden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind sämtliche Heizelemente in eine das Schmelzgefäß umgebende Umhüllung aus Isolationsmaterial mit eingeschlossen, um auf diese Weise einen ungewollten und unkontrollierten Wärmefluss zu vermeiden.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen an der Außenwand des Schmelzgefäßes möglichst ohne Abstand eng verlaufend ein oder mehrere Temperaturmess-elemente anzuordnen. Vorzugsweise ist/sind das oder die Messelemente als Schiebeelement ausgebildet, welche von außen bei Betrieb der Vorrichtung längs der Seitenwand verschiebbar angebracht sind um so den vom Gefäßboden zum Gefäßdeckel axial verlaufenden Temperaturgradienten zu messen. Bevorzugte Messelemente sind Thermoelemente, Thermister und insbesondere Pyrometer.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Einrichtung auf, mit der die Grenze zwischen fester kristalliner und geschmolzener flüssiger Phase bestimmt werden kann. Als zweckmäßig hat sich hierfür ein Phasentaster erwiesen, der einen in einem hohlen Führungsrohr verlaufenden Taststab umfasst, welcher in das Schmelzgefäß reicht und wobei der Stab im Führungsrohr langsam nach unten abgesenkt werden kann, wobei die feste kristalline Phase ertastet wird. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht der Phasentaster aus einem Ultraschallgerät, welches von oben in die Schmelze eintaucht und die an der Phasengrenzfläche reflektierten Schallwellen misst und auf diese Weise das Kristallwachstum bestimmt.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform weist die Vorrichtung einen oberhalb der Öffnung des Schmelztiegels angeordneten Kondensator auf, der eventu-

ell austretende Materialdämpfe abscheidet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Gehäuse der erfindungsgemässen Vorrichtung einen verschließ- und öffnbaren Deckel, über den das Schmelzgefäß mit Kristallrohmaterial beschickt werden und der fertige Kristall entnommen werden kann. Vorzugsweise weist das Gehäuse der Vorrichtung mindestens eine Öffnung zum Be- oder Entlüften des gesamten Innenraums auf. Über diese Öffnung kann das Innere der Vorrichtung unter Vakuum gesetzt und/oder ggf. mit einem Schutzgas gefüllt werden.

Die innerhalb des Gehäuses angeordneten Elemente der erfindungsgemässen Vorrichtung bestehen vorzugsweise aus Grafit. Dabei wird das Schmelzgefäß aus einem gut wärmeleitenden gepressten Grafit gebildet. Das Isolationsmaterial besteht vorzugsweise aus einem lose gepackten Grafit, insbesondere aus Grafitwolle oder Grafitmatten. Auch die Heizelemente sind zweckmäßigerweise aus Grafit gebildet, wobei sich wärmeerzeugende, stromleitende Grafitbahnen mäanderförmig um die zu beheizende Fläche winden und als Stromwiderstandsheizung Wärme erzeugen. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen werden die stromführenden Elemente von den benachbarten Grafitteilen mittels Isolatoren in Abstand gehalten. Bevorzugte Isolatoren sind hierbei Bornitrid.

Das Gehäuse der erfindungsgemässen Anlage besteht üblicherweise aus einem chemisch resistenten, hitzebeständigen Material und ist vorzugsweise eine Stahlliegierung, wobei Edelstahl besonders bevorzugt ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von großvolumigen Einkristallen. Dabei wird erfindungsgemäss derart vorgegangen, dass man eine Kristallrohmasse in einem Gefäß aufschmilzt, das einen Boden, seitliche Wände, eine obere Öffnung sowie gegebenenfalls eine die obere Öffnung zumindest teilweise verschließende Abdeckung aufweist. Prinzipiell ist es auch möglich, die Kristallrohmasse bereits im geschmolzenen Zustand in das Schmelzgefäß einzuführen.

Zur Herstellung von großvolumigen Einkristallen wird nun erfindungsgemäss derart vorgegangen, dass man die Schmelze ausgehend vom Tiegelboden langsam in Richtung Schmelzoberfläche bzw. einer über der Schmelzoberfläche angeordneten Deckelheizung langsam abkühlt, wobei sich am Gefäßboden ein Kristallkeim ausbildet, der dann entlang des Temperaturgradienten bzw. entlang der Wärmeflussachse wächst. Dabei wird erfindungsgemäss derart vorgegangen, dass ausschließlich ein Wärmefluss bzw. Temperaturgradient zwischen dem Gefäßboden und der Schmelzoberfläche bzw. der Abdeckung oder Deckelheizung ausgebildet wird. Dies bedeutet, dass im Schmelztiegel übereinander liegende Temperaturflächen gebildet werden die eben sind, wobei die Temperatur vom Tiegelboden bis zur Oberfläche der Schmelze bzw. Deckelheizung zunimmt, wobei innerhalb einer Temperaturfläche bzw. Temperaturebene an allen Punkten die Temperatur gleich ist, d. h. dass sie um maximal 2°C variiert. Vorzugsweise ist die Temperaturabnahme zwischen Gefäßboden und der Oberfläche der Schmelze kontinuierlich. Sofern die Flächen, in denen die Temperatur gleich ist, eine minimale Wölbung aufweisen, dann ist deren Radius  $\geq 1$  m. Besonders bevorzugt sind Radien  $> 2$  m, wobei Radien  $> 4$  m besonders bevorzugt sind.

Auf diese Weise entsteht eine Phasengrenzfläche zwischen der festen kristallinen und der flüssigen geschmolzenen Phase, die sich entlang dem Temperaturprofil, d. h. parallel zu den Ebenen gleicher Temperatur ausbildet und die senkrecht zu diesen Ebenen wächst.

Die für die erfindungsgemässe Kristallzüchtung notwendige ebene Phasengrenzfläche wird dadurch erreicht, dass man einen seitlichen, d. h. radialen Wärmefluss vermeidet.

Dies wird mittels seitlicher insbesondere um die Wände des Schmelzgefäßes angeordneter Elemente erreicht. Derartige Elemente sind vorzugsweise eine Stützheizung und/oder ein Isolationsmaterial. Besonders bevorzugt ist es entlang der Seitenwände beabstandete Heizelemente anzuordnen, die ausschließlich der Temperaturstützung dienen. Dabei ist der zwischen Schmelzgefäß und beabstandeter Heizung, die vorzugsweise als Mantelheizung ausgebildet ist, entstehende Zwischenraum mit Isolationsmaterial gefüllt, welches einerseits einen seitlichen Wärmeabfluss und damit die Ausbildung eines radialen Temperaturgradienten verhindert und welches andererseits verhindert, dass die Stützheizung lokale Überhitzungen im Schmelzgefäß erzeugt. Die Stützheizung dient im wesentlichen dazu, eventuellen durch den Isolationsmantel durchtretenden Wärmeverlusten entgegenzuwirken.

Prinzipiell ist es möglich den im erfindungsgemässen Verfahren erzeugten axialen Wärmefluss ausschließlich durch eine oberhalb des Tiegels angeordnete Deckelheizung auszubilden. Es ist jedoch bevorzugt auch den Deckelboden mittels einer Bodenheizung aufzuheizen, so dass ein Temperaturgradient zwischen Deckel- und Bodenheizung ausgebildet wird.

Erfindungsgemäss ist es bevorzugt, das Kristallwachstum mittels einem am Boden des Schmelzgefäßes vorliegenden Keimkristall zu fördern. Der Keimkristall ist vorzugsweise ein Einkristall, der in eine an dem Gefäßboden anhängenden Keimtasche eingeführt wird, und zwar vorzugsweise so, dass seine Orientierung der gewünschten späteren Orientierung des großvolumigen Einkristalls entspricht. Beim Aufschmelzen wird dann derart vorgegangen, dass durch ein Anheizen der Deckelheizung und vorzugsweise der Bodenheizung das im Gefäß vorliegende Kristallrohmaterial aufgeschmolzen wird. Dabei wird der Tiegel vorzugsweise auf eine Temperatur erwärmt, bei der zuerst eventuelles Kristallwasser freigesetzt wird. Danach wird die Temperatur weiter erhöht, wobei gegebenenfalls gelöste Gase oder in der Kristallrohmasse gebundene gasförmige Teile, sowie durch beim Erwärmen entstandene gasförmige Zersetzungsprodukte, freigesetzt werden.

Dann wird über einen längeren Zeitraum hinweg vorzugsweise mindestens einen Tag die Schmelze homogenisiert. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass die Heizleistung der Heizelemente derart eingestellt wird, dass in der Schmelze eine Konvektion entsteht, wodurch diese laufend vermischt wird, so dass gelöste und unerwünschte Verunreinigungen an die Schmelzoberfläche gelangen, wo insbesondere recht flüchtige Substanzen abdampfen können. Dabei ebenfalls mit abgedampftem Kristallmaterial wird in einem vorzugsweise gekühlten Kondensator abgeschieden. Vorzugsweise wird die Homogenisierung der Schmelze mindestens zwei Tage, insbesondere jedoch mindestens fünf Tage durchgeführt, wobei mindestens eine Woche ganz besonders bevorzugt ist.

Während des Aufschmelzens und während der Homogenisierung wird der in der Keimtasche vorliegende Kristallkeim vorzugsweise gekühlt, um ein vorzeitiges Auf- oder Anschmelzen zu vermeiden. Dies geschieht üblicherweise mittels einer Wasserkühlung. Die Kühlung wird zweckmäßigerweise mittels eines mit Wasser gefüllten Grafitstabes durchgeführt.

Nach Ende des Aufschmelzens und der Homogenisierung der Schmelze wird der Kristallkeim vorsichtig angeschmolzen. Dies geschieht normalerweise dadurch, dass die Kühlleistung verringert wird und/oder eine Keimtaschenheizung angestellt wird. Dabei wird der Keimkristall vorsichtig von oben nach unten angeschmolzen, so dass ein gleichförmiger Übergang zwischen Kristallkeim und der Schmelze entsteht.

Danach wird der axiale Temperaturgradient dadurch ausgebildet, dass entweder die Heizleistung der Deckelheizung und/oder der Bodenheizung langsam erniedrigt wird. Vorzugsweise wird jedoch so vorgegangen, dass die Deckenheizung auf eine Temperatur eingestellt wird, die gleich ist oder oberhalb, vorzugsweise geringfügig oberhalb der Kristallisationstemperatur des herzustellenden Kristalls liegt. Danach wird die Heizleistung der Bodenheizung langsam abgesenkt. Durch das Herabfahren der Bodenheizung auf eine Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur kühlt die Schmelze entlang des axialen Temperaturgradienten langsam ab, wobei sich die Phasengrenzfläche, welche sich an der Ebene der Kristallisationstemperatur ausbildet, im Schmelzgefäß langsam von oben nach unten verschiebt, wodurch der Kristall wächst. Dabei wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit heruntergefahren, bei der das Kristallwachstum 0,01 bis 5 mm/Stunde, vorzugsweise 0,1 bis 1 mm/Stunde und insbesondere 0,2 bis 0,5 mm/Stunde beträgt.

Nach Fertigstellung des Einkristalles wird der so erhaltene Kristall getempert. Dabei werden eventuell vorliegende Kristallunebenheiten bei erhöhter Temperatur ausgeglichen, d. h. Kristalldefekte werden bei dieser Temperatur umorientiert. Nach der Kristallzucht und dem Tempern wird der gesamte großvolumige Einkristall langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine derartige Abkühlung wird üblicherweise über mehrere Tage bis mehrere Wochen hinweg durchgeführt und zwar vorzugsweise mit einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 0,001°C/Stunde bis 1°C/Stunde, wobei 0,01°C/Stunde bis 0,3°C/Stunde bevorzugt ist. Auch beim Abkühlen wird vorzugsweise ein im wesentlichen axialer Temperaturgradient beibehalten. Allerdings kann hierbei auf die seitliche Stützheizung ggf. verzichtet werden. Durch ein derart langsames Abkühlen werden großvolumige Kristalle erhalten, die eine außergewöhnlich hohe Stressfreiheit aufweisen. Die Abkühlungsrate wird vorzugsweise mittels mehrerer in der erfindungsgemässen Vorrichtung angeordneter Temperaturfühler kontrolliert. Auf diese Weise läßt sich der Temperaturverlauf der Abkühlung auch regeln, was zweckmäßigerweise mittels einem Computer durchgeführt wird.

Der im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte Kristallrohstoff umfasst insbesondere Rohstoffe, welche neben dem Kristallmaterial auch Scavenger enthalten, die in einer Homogenisierungsphase mit eventuell vorliegenden Verunreinigungen zu leicht flüchtigen Substanzen reagieren. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden großvolumige Einkristalle erhalten, welche einen Durchmesser von mindestens 200 mm vorzugsweise mindestens 250 mm und insbesondere mindestens 300 mm sowie eine Höhe von mindestens 100 mm vorzugsweise 130 mm und insbesondere mindestens 140 mm aufweisen. Die dabei erhaltene optische Homogenität über das gesamte Kristallvolumen ist dabei äußerst groß, d. h. dass die maximale Änderung der Brechzahl der Lichtbrechung über das Kristallvolumen hinweg einen maximalen Unterschied von  $n \leq 3 \times 10^{-6}$  vorzugsweise  $\leq 2 \times 10^{-6}$  insbesondere  $\leq 1 \times 10^{-6}$  aufweist und die Spannungsdoppelbrechung  $SDB < 3 \text{ nm/cm}$  insbesondere  $< 2 \text{ nm/cm}$  insbesondere  $< 1 \text{ nm/cm}$  beträgt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise in einem Vakuum zwischen  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  mbar (entsprechend  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  Pa) und vorzugsweise zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  mbar ( $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Pa) durchgeführt. Besonders bevorzugt ist es, das erfindungsgemässe Verfahren in einer Schutzgasatmosphäre, insbesondere einer nicht oxidierenden Atmosphäre durchzuführen. Dabei wird die gesamte erfindungsgemässe Apparatur vor oder auch während des Aufheizens mit einem Inertgas oder einer Inertgas Mischung

gespült.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird die erfindungsgemässe Vorrichtung vorzugsweise erschütterungsfrei gelagert. Das Schmelzgefäß und die Heizelemente sind während des Betriebes fest unveränderbar zueinander gelagert.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen großvolumigen Kristalle eignen sich besonders zur Herstellung von optischen Komponenten in der DUV-Lithographie sowie zur Herstellung von mit Photolack beschichteten Wafern und somit zur Herstellung von elektronischen Geräten. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der mittels dem erfindungsgemässen Verfahren und/oder in der erfindungsgemässen Vorrichtung hergestellten Einkristalle zur Herstellung von Linsen, Prismen, Lichtleitstäben, optischen Fenstern sowie optischen Geräten für die DUV-Lithographie insbesondere zur Herstellung von Steppern und Excimerlasern und somit auch zur Herstellung von integrierten Schaltungen sowie elektronischer Geräte wie Computerchips enthaltenden Computern sowie andere elektronische Geräte, welche chipartige integrierte Schaltungen enthalten.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Figuren und des Beispiels näher erläutert werden. Es zeigen

Fig. 1 eine erfindungsgemässe Vorrichtung zur Züchtung von großvolumigen Kristallen,

Fig. 2 ein mit dieser Vorrichtung hergestellter Einkristall mit einem Durchmesser von 385 mm sowie einer Höhe von ca. 160 mm.

Fig. 3 zeigt Einkristallscheiben, welche aus dem Einkristall von Fig. 2 hergestellt wurden.

Wie in Fig. 1 dargestellt, umfasst die erfindungsgemässe Vorrichtung ein insbesondere doppelwandig ausgebildetes Gehäuse 10, in dem der aus gepresstem Grafit gebildete Schmelztiegel 20 angeordnet ist. Der Schmelztiegel 20 weist einen Innenraum 30 (Schmelz- bzw. Kristallisationsraum) auf, der durch Wände 22, einem in Form eines stumpfen Kegels ausgebildeten konusförmig verlaufenden Boden 24 sowie einer oberen Tiegeloöffnung 26 gebildet wird, welche mittels einer Abdeckung 28 teilweise verschlossen ist. Im oberen Teil des Schmelztiegels ist ein trichterförmiger Pufferraum 40 angeordnet, der aus dem gleichen Material wie der Schmelztiegel 20 gebildet und mit diesem vorzugsweise einstückig verbunden ist. Der Pufferraum 40 selbst weist ebenfalls Seitenwände 42, eine Abdeckung 48 sowie einen Boden 44 auf, der mit den Seitenwänden 22 des Schmelzgefäßes 20 verbunden ist. Oberhalb des Pufferraums 40 ist eine Deckelheizung 50, 50' angeordnet, welche einer Bodenheizung 52 gegenüberliegt. Die Bodenheizung 52 ist seitlich der Keimtasche 32 angeordnet und von dieser in Abstand gehalten, damit der darin vorliegende Keimkristall nicht vorzeitig aufschmilzt. Am Boden enthält die Keimtasche einen wassergekühlten Grafitstab 70. Seitlich der Keimtasche und des wassergekühlten Grafitstabes 70 sind seitliche Heizelemente 56 zum gezielten Anschmelzen des Keimkristalls angeordnet. Darüber hinaus ist seitlich vom Schmelztiegel 20 ein als Schiebelelement ausgebildetes Temperaturmesselement 60 angeordnet, mit dem der genaue axiale Temperaturverlauf bestimmt werden kann.

Die Seitenwände 22 des Gefäßes 20 sind vollständig von einem Isolationsmantel 82 umgeben. Der Isolationsmantel 82 beabstandet eine seitliche mantelförmige Stützheizung 54. Die Heizelemente 50, 50', 52, 54 und 56 sowie der Schmelztiegel 20 mit Keimtasche 32 und der darüber liegende Pufferteil 40 werden von einem aus Grafit gebildeten Isolationsmaterial 80 umgeben, welches einen seitlichen Wärmefluss verhindert und ausschließlich einen zwischen Deckelheizung und Schmelztiegelboden 24 bzw. Bodenheizung 52 ausgebildeten axialen Temperaturgradienten er-

laubt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist eine nicht dargestellte Öffnung zum Spülen mit einem Inertgas bzw. zum Anlegen eines Vakuums auf. Zur Bestimmung der Größe des wachsenden Kristalls bzw. der Lage der Phasengrenzfläche ist ein von außen durch das Gehäuse durchreichender Phasentaster 90 vorhanden, welcher einen in einem äußeren Rohr 92 liegenden verschiebbaren Stab 94 enthält, der langsam nach unten absenkbar ist und mit dem die feste Phasengrenzfläche ertastet werden kann. Zum Abscheiden von beim Homogenisieren entfernten Verunreinigungen ist oberhalb des Schmelzriegels ein Kondensator 95 angeordnet.

#### Beispiel 1

Es wird zur Herstellung eines Calciumfluorid-Einkristalls der Innenraum 30 des Schmelzgefäßes 20 mit einer Calciumfluoridmischung gefüllt, welche zusätzliches Scavengermaterialien mit einer hohen Affinität zu Sauerstoff, wie  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$  oder  $\text{ZnF}_2$  aufweisen eingefüllt, die Vorrichtung mittels einem in Fig. 1 nicht dargestellten Deckel verschlossen und zur Entfernung von unerwünschtem Luftsauerstoff mit Stickstoff als Inertgas gespült. Danach wird ein Vakuum von  $10^{-4}$  mbar ( $10^{-2}$  Pa) angelegt und unter Kühlung der Keimtasche die Deckelheizung 50, 50', die Bodenheizung 52 sowie gegebenenfalls die Mantelheizung 54 angestellt und langsam über mehrere Stunden auf  $1450^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Danach wird fünf Tage lang bei dieser Temperatur homogenisiert, wobei in der Schmelze eine Konvektion aufrecht erhalten wird. Nach der Homogenisierung wird die Bodenheizung auf eine Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  herab gefahren und mittels der Keimtaschenheizung 26 der Keimkristall vorsichtig angeschmolzen. Nach Abstellen der Keimtaschenheizung wird die Deckelheizung 50, 50' konstant gehalten und die Bodenheizung langsam über mehrere Tage hinweg auf eine Temperatur unterhalb des Kristallisationspunktes herunter gefahren, wobei ausgehend vom Kristallkeim ein Einkristall in Richtung der Oberfläche der Schmelze wächst. Der dabei entstehende Einkristall weist die gleiche Orientierung auf wie der Kristallkeim. Nachdem die gesamte Schmelze unter Ausbildung eines Einkristalles erstarrt ist, wird der so erhaltene Einkristall getempert und über einen Zeitraum von drei Wochen auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Weise wird ein Einkristall erhalten, der einen Durchmesser von 385 cm und eine Höhe von 161 mm (ohne Keimtasche) aufweist. Der Einkristall weist über das gesamte Kristallvolumen hinweg eine Schwankung der Brechzahl an von  $< 1 \times 10^{-6}$  auf. Seine Spannungsdoppelbrechung SDB ist  $< 1$  nm/cm. Darüber hinaus zeigt der so erhaltene Kristall eine außerordentlich hohe Strahlungsbeständigkeit.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Züchten von großvolumigen Einkristallen umfassend ein Gehäuse (10) mit einer verschließbaren Eintrag- und Entnahmeöffnung, sowie einem darin angeordneten Schmelzgefäß (20), das einen aus einem Boden (24), Seitenwänden (22), einer dem Boden gegenüberliegende obere Öffnung (26) gebildeten Schmelzraum (30) umfasst, der gegebenenfalls eine Abdeckung (28) aufweist, sowie zumindest ein Heizelement (50, 50') zum Aufschmelzen einer im Schmelzraum (30) vorliegenden Kristallrohmasse und/oder zum Aufrechterhalten des geschmolzenen Zustandes einer bereits geschmolzenen Kristallrohmasse, wobei das Heizelement (50, 50') oberhalb des Schmelzgefäßes (20) angeordnet ist und einen zwischen dem Boden (24) und der Öffnung (26) des Schmelzgefäßes axial

verlaufenden Wärmefluss erzeugt, dadurch gekennzeichnet, dass an den Seitenwänden (22) des Schmelzriegels (20) mindestens ein Element (82), (54) angeordnet sind, welche einen seitlichen radialen Wärmefluss verhindert.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die an den Seitenwänden (22) angeordneten Elemente den seitlichen Wärmefluss soweit verhindern, dass beim Kristallwachstum eine ebene Phasengrenzfläche festflüssig ausgebildet wird, die einen Krümmungsradius von 1 m aufweist.

3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Boden (24) des Schmelzgefäßes (20) kegelförmig ausgebildet ist.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Boden (24) des Schmelzriegels (20) eine Keimtasche zur Aufnahme eines Kristallkeimes aufweist.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an der Keimtasche ein Kühlelement angeordnet ist.

6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an der Seitenwand (22) des Schmelzgefäßes (20) ein Temperaturelement angeordnet ist.

7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Element (90) zum Ertasten der Phasengrenzfläche festflüssig umfasst.

8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Heizelemente, Isolationsmaterial oder Schmelzriegeln aus Grafit bestehen.

9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Abstand von den Schmelzgefäßseitenwänden (22) eine beabstandete Stützheizung enthält.

10. Verfahren zur Züchtung von großvolumigen Einkristallen mit einheitlicher Orientierung aus einer Schmelze aus Kristallrohmaterial in einer Vorrichtung umfassend ein verschließbares Gehäuse (10) mit darin angeordneten Seitenwänden (22), einem Boden (24), eine dem Boden (24) gegenüberliegende obere Öffnung (26) sowie gegebenenfalls eine Abdeckung (28) aufweisendes Schmelzgefäß (20), sowie mindestens ein Heizelement (50, 50'), wobei ein im Schmelzgefäß (20) vorliegendes Kristallrohmaterial mittels Heizelementen (50, 50') so lange auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erwärmt wird bis sich eine Oberfläche aufweisende Schmelze bildet, und/oder wobei bereits geschmolzenes Kristallrohmaterial in das Schmelzgefäß eingetragen wird, und danach

durch Absenken der Temperatur auf mindestens den Kristallisationspunkt am Boden des Schmelzgefäßes ein Einkristall gebildet wird, der mit der Schmelze eine Phasengrenzfläche festflüssig ausbildet, an welcher der Einkristall in eine Richtung senkrecht zur Phasengrenzfläche zur Schmelzoberfläche hinwächst, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Kristallzüchtung eine ebene Phasengrenzfläche erzeugt, die einen Krümmungsradius von mindestens einem Meter aufweist, indem man zwischen dem Boden (24) des Schmelzgefäßes (20) und dessen oberer Öffnung (26) einen senkrecht verlaufenden axialen Temperaturgradienten anlegt und einen durch die Seitenwände (22) verlaufenden Wärmezu- und/oder Wärmeabfluss vermeidet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man mittels eines Keimkristalles die Wachstumsrichtung vorgibt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wachstumsrichtung die Kristallachse {111} oder {112} verwendet. 5
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den axialen Temperaturgradienten zwischen einer Bodenheizung (52) und der Deckelheizung (50, 50') ausbildet. 10
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man durch langsames Absenken der Bodenheizung (52) eine Kristallwachstumsgeschwindigkeit von 0,1 bis 1 mm/Stunde erzeugt. 15
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Bodenheizung (52) auf höchstens 10°C unterhalb der Schmelztemperatur gehalten wird. 20
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schmelze und/oder den fertigen Kristall mit einer Temperatur zwischen 0,1 bis 5°C pro Tag abkühlt. 25
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Einfüllen des Kristallrohmaterials mit einem Inertgas spült und/oder die Züchtung unter Vakuum durchführt.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kristallrohmaterial Calciumfluorid verwendet. 30
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das man dem Kristallrohmaterial einen oder mehrere Scavenger zusetzt. 35
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den seitlichen Wärmefluss mittels einer von den Tiegelwänden durch einen Wärmeisolator (82) in Abstand gehaltenen Stützheizung (54) verhindert. 40
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu Beginn der Kristallzüchtung die Bodenheizung auf eine Temperatur von 900°C und die Deckelheizung auf eine Temperatur von mindestens 1590°C erwärmt. 45
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schmelze vor Beginn der Kristallisation über einen Zeitraum von 1 bis 20 Tagen homogenisiert. 50
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die obere Heizung konstant gehalten wird und man die untere Heizung langsam abkühlt.
24. Verwendung von nach dem Verfahren der Ansprüche 1-23 erhaltenen Einkristalle zur Herstellung von Linsen, Prismen, Lichtleitstäben, optischen Fenstern sowie optischen Komponenten für die DUV-Photolithographie, Steppern, Excimerlasern, Wafern, Computerchips, sowie integrierten Schaltungen und elektronischen Geräten, die solche Schaltungen und Chips enthalten. 55 60

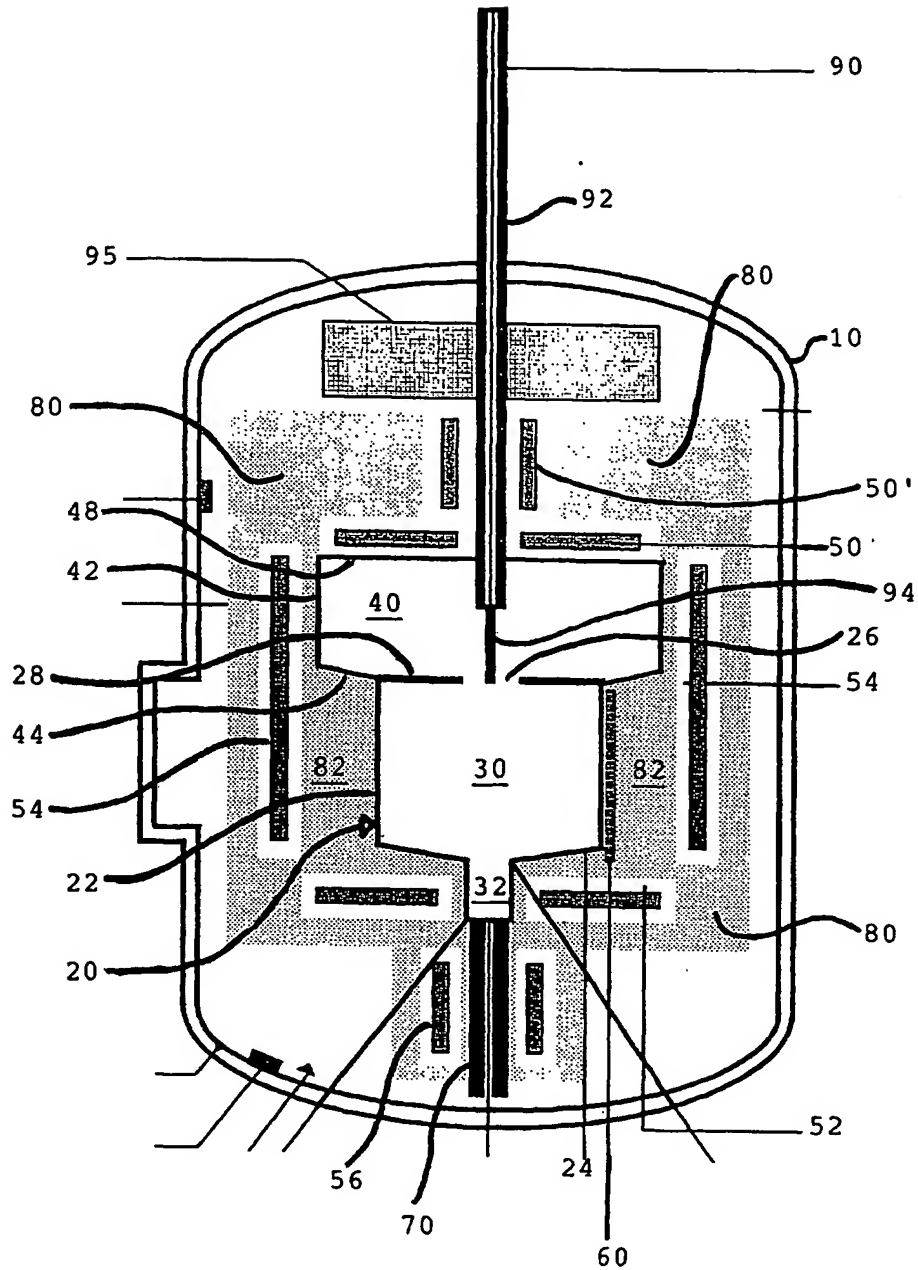


Fig. 1

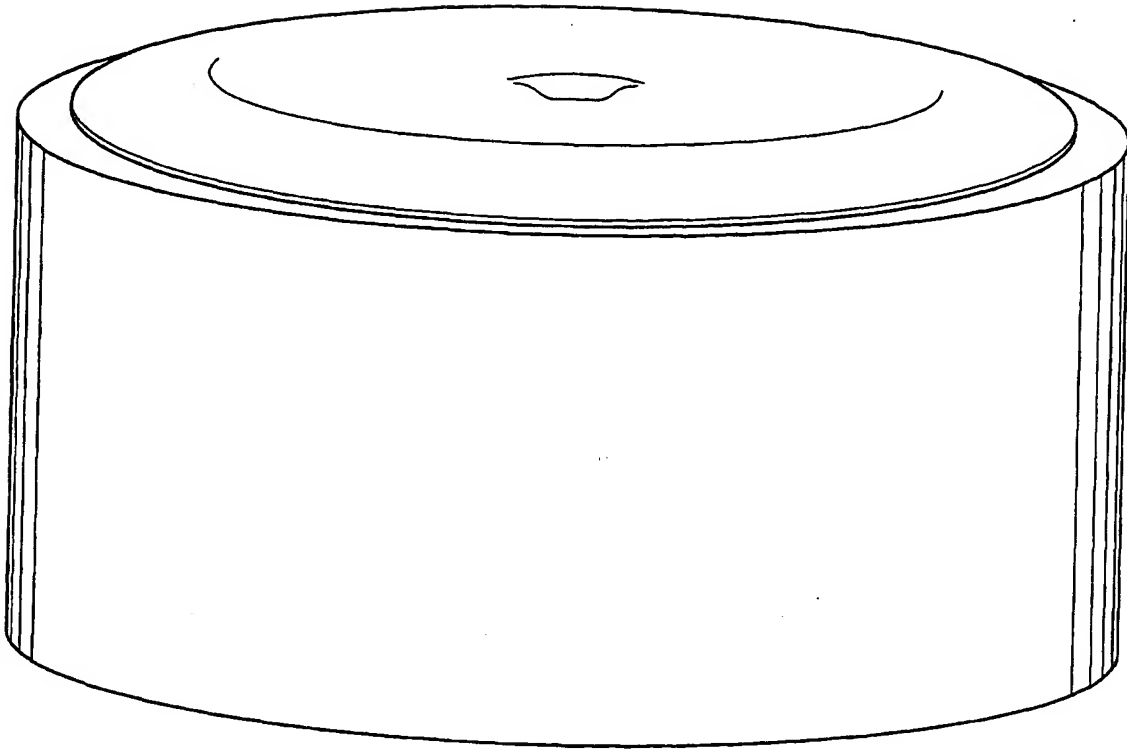


Fig. 2

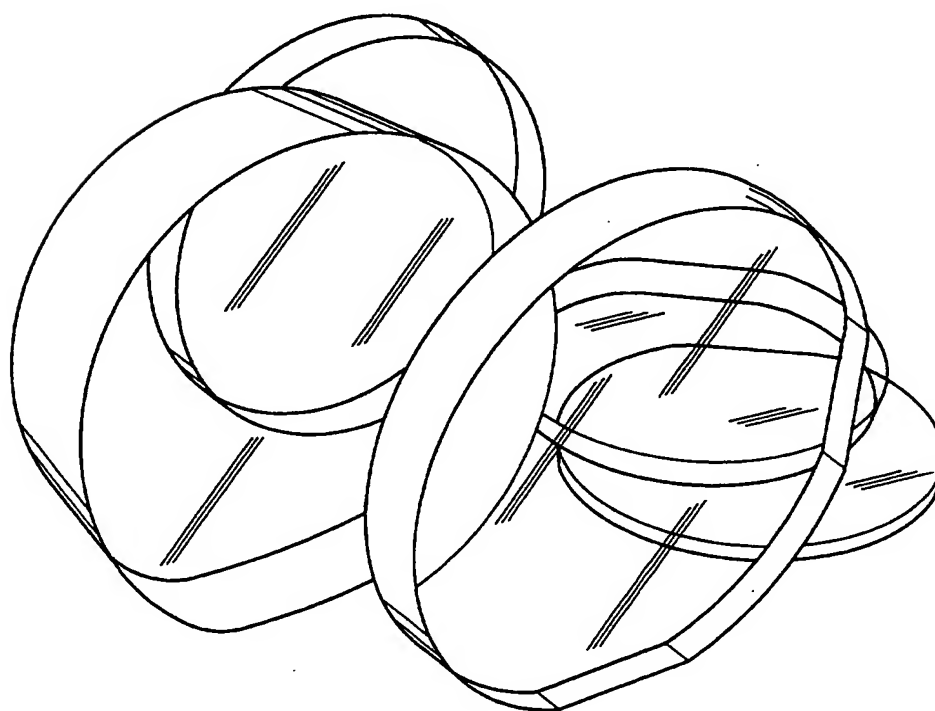
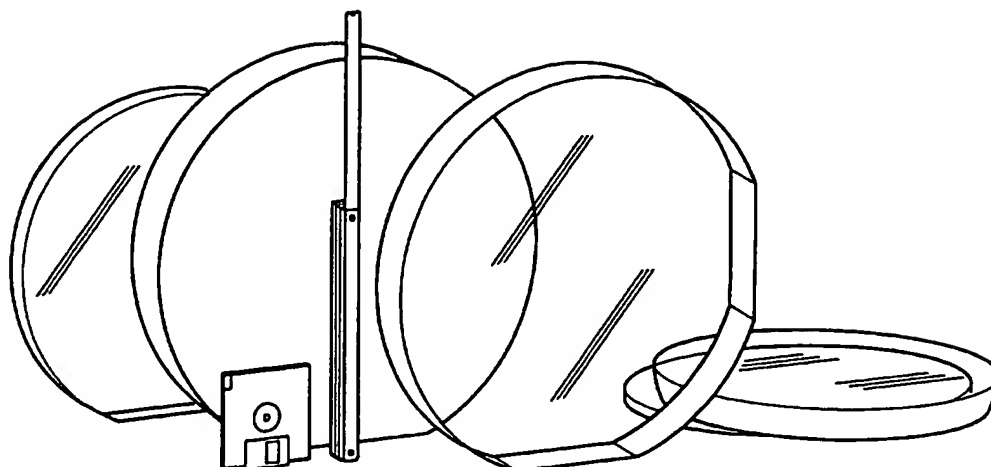


Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**